


SULFUR-CONTAINING EPOXY COMPOUND AND ITS USE

Patent Number: JP11189592
Publication date: 1999-07-13
Inventor(s): UMEDA SHINICHI; SASAGAWA KATSUYOSHI; KOBAYASHI SEIICHI; IMAI MASAO; FUJII KENICHI
Applicant(s): MITSUI CHEM INC
Requested Patent:  JP11189592
Application Number: JP19970357663 19971225
Priority Number(s):
IPC Classification: C07D331/02; C07D303/34; C08G59/20; C08G75/06; G02B1/04; G02C7/02
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the new compound having an epoxypropylthio group and/or an epithiopropylthio group each bound to a secondary carbon atom and useful as a raw material for producing plastic lenses having high refractive indexes, high Abbe numbers and high heat resistance.
SOLUTION: A compound of formula I (X is oxygen or sulfur; A is H or an epoxy group of formula II), preferably 1,2,3-tris(β-epithiopropylthio)propane. The compound of formula I is obtained, for example, by reacting (A) 1,2,3- trimercaptopropane with (B) an epihalohydrin such as epichlorohydrin preferably in an amount of 0.9-1.2 equivalents per the mercapto group of the component A in the presence of a base such as sodium hydroxide preferably at 0-15 deg.C., and subsequently reacting the reaction product with thiourea or a thiocyanic acid salt.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-189592

(43)公開日 平成11年(1999)7月13日

(51)Int.Cl. ⁹	識別記号	F I
C 0 7 D 331/02		C 0 7 D 331/02
303/34		303/34
C 0 8 G 59/20		C 0 8 G 59/20
75/06		75/06
G 0 2 B 1/04		G 0 2 B 1/04

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

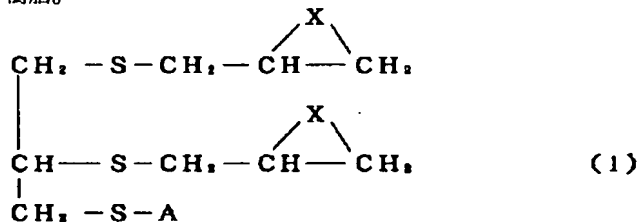
(21)出願番号	特願平9-357663	(71)出願人	000005887 三井化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22)出願日	平成9年(1997)12月25日	(72)発明者	梅田 真一 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 化学株式会社内
		(72)発明者	笹川 勝好 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 化学株式会社内
		(72)発明者	小林 誠一 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 化学株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 含硫エポキシ化合物及びその用途

(57)【要約】

【解決手段】 下記一般式(1)で表される新規な含硫エポキシ化合物、この化合物を含有する樹脂組成物、およびその樹脂組成物を重合して得られるポリスルフィド樹脂。



(式中、Xは酸素原子または硫黄原子を表し、Aは水素原子、 β -エポキシプロピル基または β -チオエポキシプロピル基を表す)

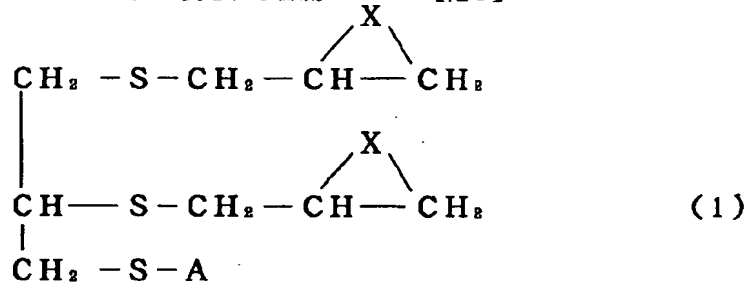
【効果】 高屈折率、高アッペ数で、しかも高耐熱性を有する樹脂を提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式(1)(化1)で表される含硫エ

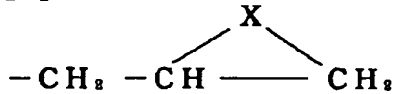
ポキシ化合物。

【化1】



【式中、Xは酸素原子又は硫黄原子を表し、Aは水素原子又は下記式(化2)で表されるエポキシ基

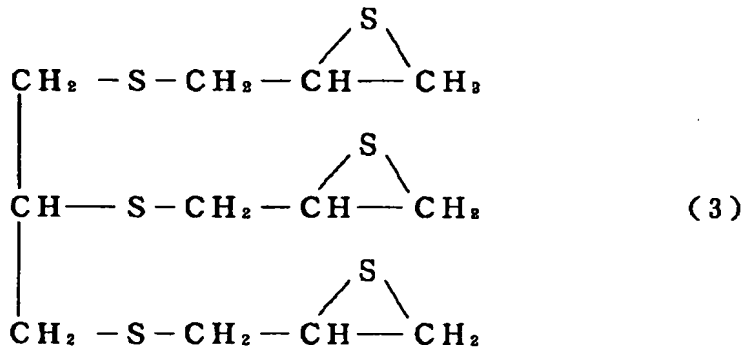
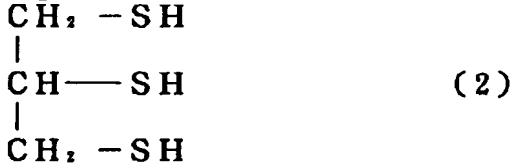
【化2】



(Xは酸素原子又は硫黄原子を表す)を表す]

【請求項2】 下記式(2)(化3)で表される1, 2, 3-トリメルカプトプロパンに、

【化3】



【請求項4】 請求項1または3記載の化合物を含有する含硫エポキシ樹脂組成物。

【請求項5】 請求項4記載の組成物を重合して得られるポリスルフィド系樹脂。

【請求項6】 請求項4記載の組成物を重合して得られるプラスチックレンズ。

【請求項7】 請求項4記載の組成物を鋳型内に注入し、次いで重合を行うプラスチックレンズの注型重合法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高い透明性等が要

塩基の存在下、エピハロヒドリンを反応させ、次いで、チオ尿素又はチオシアン酸塩を反応させることを特徴とする、Xの少なくとも1つが硫黄原子である請求項1記載の含硫エポキシ化合物の製造方法。

【請求項3】 下記式(3)(化4)で表される1, 2, 3-トリス(β-エピチオプロピルチオ)プロパン。

【化4】

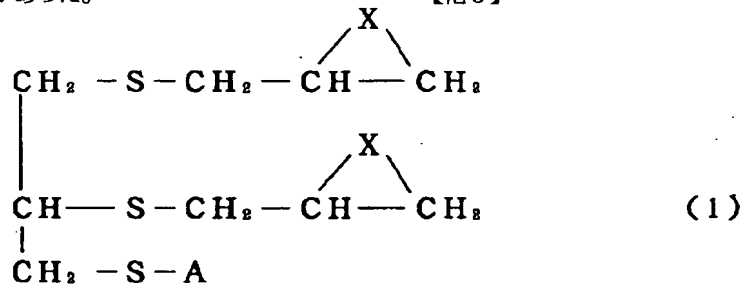
求される光学材料等の分野に好適に使用される新規な含硫エポキシ化合物に関する。また、本発明は、この化合物を含むエポキシ樹脂組成物、該組成物から得られるプラスチックレンズに関する。

【0002】

【従来の技術】 代表的な光学材料であるプラスチックレンズに、従来より要求され続けている性能は、より薄く、より軽く、優れた透明性、および優れた耐久性を合わせ持つである。これらの要求に応えるためには、プラスチックレンズ用樹脂自身の更なる高性能化を行わなければならない。低比重化、高耐熱性化については、現在の高屈折率プラスチックレンズでも高いレベルで実現さ

れてきている。屈折率とアッペ数については、屈折率が上昇するとアッペ数は低くなるという相反する物性であるため、両方同時に性能を向上させることはかなり困難で、改良し難い性能であった。そこで、アッペ数の低下を抑えながら、できるだけ屈折率を高くする検討が盛んに行われていた。

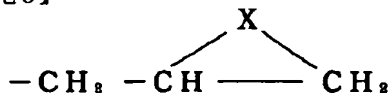
【0003】これらの検討の中で、最も代表的な提案は、特開平9-110979号公報及び特開平9-71580号公報に記載の方法で、特定のエプスルフィド化合物を使用する方法である。この方法によれば、比較的高いアッペ数を有しながら、極めて高い屈折率が実現できる。ところが、この方法によって得られた樹脂は、最低でも80℃以上の耐熱性が要求される用途には、なお耐熱性が不充分である。例えば、上記樹脂で製作した眼鏡レンズを、晴天時に高温になる車中等に放置するような場合、クラックが入り易かったり、レンズ自身が変形し易いといった問題点があった。



〔式中、Xは酸素原子又は硫黄原子を表し、Aは各々独立に、水素原子又は下記式(化6)で表されるエポキシ基

【0007】

〔化6〕



(Xは酸素原子又は硫黄原子を表す)を表す]

【0008】また、本発明は、②下記式(2)(化7)で表される1, 2, 3-トリメルカプトプロパンに、塩基の存在下、エピハロヒドリンを反応させ、次いで、チオ尿素又はチオシアン酸塩を反応させることを特徴とするXの少なくとも1つが硫黄原子である前記①記載の含

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、前記の問題点、すなわち、耐熱性を改良する方法を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決するため、鋭意検討を行った。その結果、β-エポキシプロピルチオ基及び/またはβ-エピチオプロピルチオ基を少なくとも2個有し、その1個が二級炭素に結合した化合物を用いることにより、高屈折率、高アッペ数で、しかも、少なくとも80℃以上の高耐熱性を有するプラスチックレンズが得られることを見だし、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、①下記式(1)(化5)で表される含硫エポキシ化合物に関するものである。

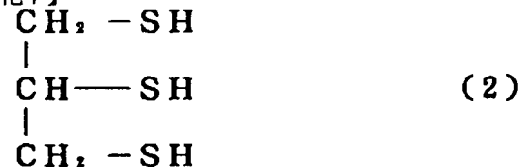
【0006】

〔化5〕

硫エポキシ化合物の製造方法、③下記式(3)(化8)で表される1, 2, 3-トリス(β-エピチオプロピルチオ)プロパン、に関するものである。

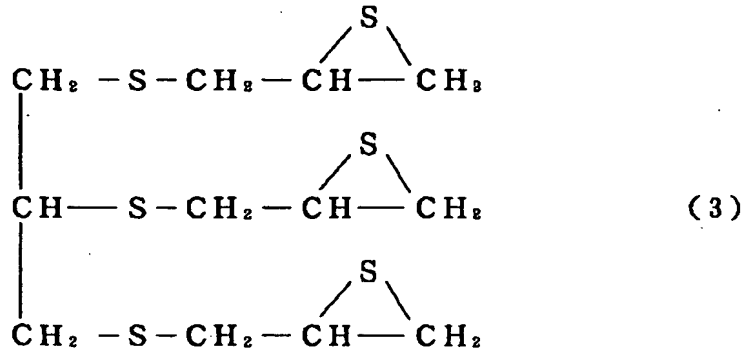
【0009】

〔化7〕



【0010】

〔化8〕



さらに、本発明は、④前記①または③の化合物を含有する含硫エポキシ樹脂組成物、⑤前記④記載の組成物を重合して得られるポリスルフィド系樹脂、プラスチックレンズ、および、プラスチックレンズの注型重合法、に関するものである。

【0011】

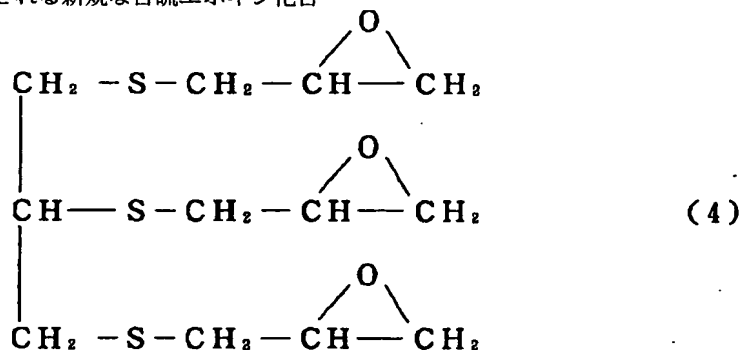
【発明の実施の形態】本発明の前記式(1)で表される含硫エポキシ化合物は、少なくとも2個のエポキシ基またはチオエポキシ基を有し、その1個が二級炭素に結合している化合物で、新規な化合物である。本発明の前記式(1)で表される新規な含硫エポキシ化合物において、Xが酸素原子のみである化合物(以下、エポキシ化合物という)は、例えば、前記式(2)で表されるポリチオールを出発原料にして、塩基の存在下、エピハロヒドリンを反応させることにより製造される。また、前記式(1)において、Xの少なくとも1つが硫黄原子である含硫エポキシ化合物(以下、チオエポキシ化合物という)は、前記エポキシ化合物に、さらにチオ尿素またはチオシアン酸塩を反応させることによって製造される。

【0012】本発明に係る含硫エポキシ樹脂組成物とは、前記式(1)で表される新規な含硫エポキシ化合物、または前記式(3)で表される1, 2, 3-トリス

(β-エピチオプロピルチオ)プロパンを主成分として含有する組成物である。すなわち、本発明の含硫エポキシ樹脂組成物は、主成分としては、二級炭素に結合したβ-エポキシプロピルチオ基またはβ-チオエポキシプロピルチオ基を有し、さらに少なくとも1個のβ-エポキシプロピルチオ基および/またはβ-チオエポキシプロピルチオ基を有する化合物を含有するものである。本発明の含硫エポキシ樹脂組成物の主成分としては、より好ましくは、3個のβ-エポキシプロピルチオ基および/またはβ-チオエポキシプロピルチオ基を有する化合物であり、特に好ましくは、下記式(4)(化9)で表される3個のβ-エポキシプロピルチオ基を有する化合物、または前記式(3)で表される3個のβ-チオエポキシプロピルチオ基を有する化合物である。本発明の組成物において、これら主成分の含有量は40%以上、好ましくは50%以上、より好ましくは60%以上、特に好ましくは70%以上である。

【0013】

【化9】

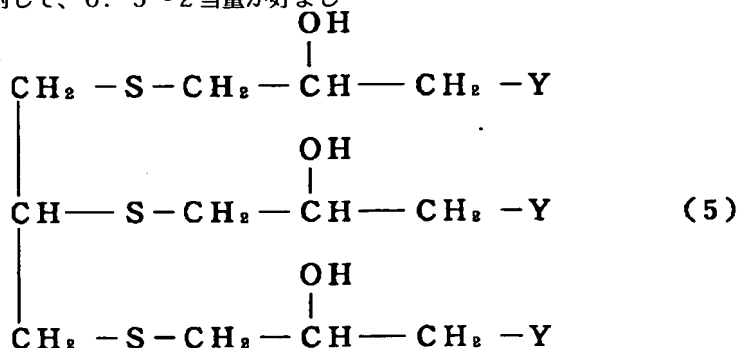


【0014】本発明の組成物中には、前記主成分の他に、後述の反応の際に生成する前記エポキシ化合物またはチオエポキシ化合物の2量体、3量体、4量体等のポリエーテルオリゴマー類またはポリスルフィドオリゴマー類、前記エポキシ化合物またはチオエポキシ化合物の反応中間体である本発明の化合物以外の化合物、さらには、反応の際に用いる重合抑制剤等として使用した無機

酸類及び有機酸類、溶媒、未反応原料、及びその他の副生物並びに不純物等の有機化合物、無機化合物等も問題にならない範囲で含まれても良い。

【0015】前記式(1)で表される新規な含硫エポキシ化合物を主成分として含有する本発明の含硫エポキシ樹脂組成物を製造する反応について、以下に詳細な説明を行う。初めに、エポキシ化合物を含む組成物の製造に

ついて述べる。式(2)で表されるポリチオールに、エピクロヒドリン、エビプロモヒドリン等のエピハロヒドリン類を反応させて、下記式(5)(化10)で表されるハロゲン化アルコール類を合成する。エピハロヒドリン類の中ではエピクロヒドリンが比較的好ましい。これらエピハロヒドリン類の使用量は、使用するポリチオール中のメルカプト基に対して、0.5~2当量が好まし



(式中、Yはハロゲン原子を表す)

【0017】この反応では、反応触媒として、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、ジエチルアニリン、ピリジン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、ナトリウムメチラート、t-ブトキシカリウム、磷酸水素二ナトリウム、酢酸ナトリウム等の有機、無機塩基類を加えた方が好ましい結果を与える場合が多い。これら塩基の中では、無機塩基類の方が比較的好ましく、無機塩基類の中では水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、水酸化カルシウムが好ましい。これらの塩基の添加量は、使用するポリチオールに対して0.1~10重量%が好ましく、0.3~5重量%であればさらに好ましい。反応温度は、-20~50℃が好ましく、0~15℃であればさらに好ましい。

【0018】反応溶媒は、使用してもしなくてもよいが、使用する場合はトルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ニトロベンゼン等の芳香族系溶媒類、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、メトキシエタノール、エチレングリコール、グリセリン等のアルコール類、水等が好ましく用いられる。これらは単独で用いても、2種以上混合してもよい。水と芳香族系溶媒類、または水と脂肪族系溶媒類等の二層分離型混合溶媒系を用いる場合は、相関移動触媒として、アルコール類、4級アルキルアンモニウム塩、アルキルまたはアリールカルボン酸金属塩、アルキルまたはアリールスルホン酸金属塩、酸性アルキルまたはアリール磷酸エステルとその金属塩等の界面活性剤類を加えた場合、好ましい結果を与える場合が多い。これら界面活性剤類の添加量は、反応マス総重量に対して0.001~20重量%が好ましく、0.1~10重量%であ

く、0.9~1.2であればさらに好ましい。0.5当量以下では、エポキシ基の含有量が低下し、得られる樹脂の耐熱性が低下する傾向があり、また、2当量以上では、経済的ではなく好ましくない。

【0016】

【化10】

ればさらに好ましい。

【0019】引き続き、この反応マスにトリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、ジエチルアニリン、ピリジン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、ナトリウムメチラート、t-ブトキシカリウム、磷酸水素二ナトリウム、酢酸ナトリウム等の有機、無機塩基類を加えてエポキシ化させ、本願発明のエポキシ化合物を含む組成物が得られる。このタイプの好ましい組成物は、前記式(4)のエポキシ化合物を含む組成物である。

【0020】この反応において、塩基は、単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。用いる塩基の種類は、有機塩基類よりも無機塩基類の方が比較的好ましく、無機塩基類の中では、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが好ましい。これら塩基の使用量は、先に使用したエピハロヒドリン類に対して、1~10倍当量が好ましく、2~5倍当量であればさらに好ましい。1当量以下では、十分にエポキシ化が進行せず、目的とするエポキシ化合物が得られ難く、また、10倍当量以上では経済的に不利となり、好ましくない。

【0021】次に、チオエポキシ化合物を含む組成物の製造について述べる。前記の方法で得られたエポキシ化合物を含む組成物に、チオ尿素、またはチオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸カリウム、チオシアン酸アンモニウム、チオシアン酸カルシウム、チオシアン酸鉛等のチオシアン酸塩を反応させることによって得られる。チオシアン酸塩を使用する場合は、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸カリウム、チオシアン酸アンモニウムが比較的好ましく、チオシアン酸ナトリウムであればさらに好ましい。これらのチオ尿素、又はチオシアン酸塩

の使用量は、式(5)のエポキシ基に対して当量以上で用いられるが、好ましくは1~5倍当量、さらに好ましくは1~3倍当量の範囲である。1倍当量未満では、得られるチオエポキシ化合物の純度が低下し、5倍当量以上では経済的に不利になり、好ましくない。

【0022】反応温度はチオ尿素、又はチオシアン酸塩の種類によって大きく異なるため特に限定はできないが、チオ尿素を使用する場合はおよそ10~30℃が好ましく、チオシアン酸塩を使用する場合はおよそ30~60℃が好ましい。このタイプの好ましい組成物は、前記式(3)で表される1, 2, 3-トリス(β-エピチオプロピルチオ)プロパンを含む組成物である。前記式(3)で表される1, 2, 3-トリス(β-エピチオプロピルチオ)プロパンを含む組成物は、前記の反応において、前記式(5)で表されるエポキシ化合物を含む組成物を用いることによって得られる。

【0023】チオエポキシ化合物を含む組成物を合成する場合、通常、前記エポキシ化合物を含む組成物の合成時とほぼ同様の反応溶媒が使用される。例えば、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン等の芳香族系溶媒類、ジクロロメタン、クロロホルム、ジクロロエタン等の脂肪族系溶媒類、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、メトキシエタノール、エチレングリコール、グリセリン等のアルコール類等が好ましく用いられる。これらは単独で用いても、2種以上を混合してもよい。エポキシ化の場合と異なり、チオエポキシの場合は、水は反応速度を低下させる傾向があるため、あまり好ましくは用いられない。これらの反応溶媒は、例えば、前記式(5)、(4)、(3)の各化合物を含む組成物の合成毎に、最適な溶媒を各々最適使用してもよいが、回収の面からできるだけ少ない方が好ましく、同一又は単独溶媒であればなお好ましい。

【0024】チオ尿素を使用してチオエポキシ化合物を含む組成物を合成する場合は、触媒及び重合抑制剤として、反応系内に無機酸類及び有機酸類を加えた場合、好ましい結果を与えることが多い。触媒及び重合抑制剤としては、例えば、硝酸、塩酸、硫酸、発煙硫酸、硼酸、炭酸、磷酸、磷酸二水素ナトリウム、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、酒石酸、コハク酸、フマル酸、マレイン酸、乳酸、安息香酸、五酸化リン、無水酢酸、無水クエン酸、無水マレイン酸、無水安息香酸、無水フタル酸、シリカゲル、酸性アルミナ等があげられ、なかでも蟻酸、酢酸、プロピオン酸が好ましく用いられる。これらは単独で使用しても、2種以上併用してもよい。これらの無機酸類及び有機酸類の使用量は、通常は反応液総重量に対して、0.001~10重量%ほどであるが、これら重合抑制剤をそのまま反応溶媒として使用できる場合もある。

【0025】また、これらの無機酸類及び有機酸類は、

本発明に係るチオエポキシ化合物を含む組成物を取り出す際、安定性を向上させる目的で、洗浄剤としても用いることができ、さらには、製品自身の安定性を向上させる目的で、製品の安定剤として用いることもできる。洗浄剤として用いる場合、pH6以下で洗浄を行えば効果が得られ、さらに、pH3以下で行えばより効果が得られる場合が多い。安定剤として用いる場合、製品総重量に対して、通常0.001~10重量%の範囲で加えられ、好ましくは0.01~1重量%の範囲で加えられる。0.001重量%以下では効果が小さく、10重量%を超えてもよいが、効果はそれ以上大きくはならない。

【0026】本発明に係る含硫エポキシ化合物は、それらを含む組成物から各々精製して単離することも可能であるが、工業的な観点からは組成物のまま使用するのがコスト的に有利である。本発明に係る含硫エポキシ化合物を含む樹脂組成物は、主に得られる樹脂の物性を改良する目的で、樹脂改質剤を問題にならない範囲で必要な物性が得られるまで加えることができる。樹脂改質剤としては、例えば、本発明に係る含硫エポキシ化合物に含まれる以外のチオエポキシ化合物類又はエポキシ化合物類、メルカプト化合物、メルカプトカルボン酸類、前記の重合抑制剤としても使用できるカルボン酸及びカルボン酸無水物類、アミノ酸類及びメルカプトアミン類、アミン類、オレフィン類及び(メタ)アクリレート類が挙げられる。

【0027】具体的には、例えば、ビス(2, 3-エピチオプロピル)スルフィド、1, 2-ビス(3, 4-エピチオ-1-チアブチル)エタン、1, 2-ビス(6, 7-エピチオ-1, 4-ジチアヘプチル)-3-(3, 4-エピチオ-1-チアブチル)プロパン、2, 5-ビス(4, 5-エピチオ-2-チアペンチル)-1, 4-ジチアン等の本発明に係る組成物に含まれないチオエポキシ樹脂類；ビニルシクロヘキセンジエポキシド、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、1, 2-ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル等の本発明に係る組成物に含まれないエポキシ樹脂類；エタンジチオール、ビス(2-メルカプトエチル)スルフィド、2, 3-ジメルカプト-1-プロパノール、1, 2, 3-トリメルカプトプロパン、1, 4-ジチアン-2, 5-ジメルカプトメチル、2, 3-ビス(3-メルカプトエチルチオ)-1-プロパンチオール、ペンタエリスリトールテトラキス(2-メルカプトチオグリコレート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、4, 8-ビス(メルカプトメチル)-3, 6, 9-トリチア-1, 11-ウンデカンジチオール等のメルカプト化合物；

【0028】チオグリコール酸、3-メルカプトプロピ

オン酸、チオ乳酸、チオリンゴ酸、チオサリチル酸等のメルカプトカルボン酸類；チオジグリコール酸、チオジプロピオン酸、ジチオジプロピオン酸、フタル酸、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水マレイン酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等のカルボン酸及びカルボン酸無水物；アスパラギン酸、アラニン、 β -アラニン、グリシン、タウリン、システイン、システアミン、アミノ安息香酸等のアミノ酸類及びメルカプトアミン類；ヘキサメチレンジアミン、イソホロンジアミン、ビス（4-アミノシクロヘキシル）メタン、ビス（アミノ）メチルノルボルナン、キシリレンジアミン、メタフェニレンジアミン等のアミン類；メタクリル酸メチル、スチレン、エチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ビス（メタクリロイルメチル）ノルボルナン、ビス（アクリロイルエトキシエチル）ビスフェノールF、ビス（メタクリロイルエトキシエチル）ビスフェノールF、ビス（アクリロイルエトキシエチル）ビスフェノールA、ビス（メタクリロイルエトキシエチル）ビスフェノールA、グリセリンジメタクリレート、トリメチロールプロパントリス（アクリレート）、トリメチロールプロパントリス（メタクリレート）、ペンタエリスリトールトリス（アクリレート）、ペンタエリスリトールテトラキス（アクリレート）、ジメタクリル酸-1, 4-ジチアン-2, 5-ビス（メルカプトメチル）等のオレフィン類及び（メタ）アクリレート類等が挙げられるが、これらの列記化合物のみに樹脂改質剤が限定されるものではない。なお、これらの樹脂改質剤は、問題がなければ、予め反応系内に、又は取り出し工程内で加えておいてもよい。また、重合作業時の配合等に代表されるように、本発明に係る含硫エポキシ樹脂組成物を製品として取りだした後、あらためて加えてもよい。また、これらの樹脂改質剤は、単独でも、2種以上用いてもよい。

【0029】本発明に係るプラスチックレンズは、通常、本発明に係る含硫エポキシ樹脂組成物を含む重合性組成物を、必要に応じ、減圧攪拌等の適当な方法で脱泡を行った後、金属又はガラスと樹脂又はテープ等からなる成型モールド内に脱泡液を注入し、次いで加熱重合を行うことによって得られる。一般的なエポキシ樹脂の成型に用いられている反応射出成型法によっても樹脂を得ることが可能であるが、得られた成型物に光学的な歪みが入りやすい傾向があるため、厳密な光学的均一性が要求されるプラスチックレンズの製造方法としては、あまり用いられない。

【0030】注型重合を行う際、重合時間の短縮及び重合温度の低下等を目的として、重合触媒が好ましく用いられる。重合触媒としては、アミン類、ホスフィン類、ルイス酸類、ラジカル重合触媒類、カチオン重合触媒類等が通常用いられる。例えば、エチルアミン、2-エタ

ノールアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、ジブチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリエチレンジアミン、N, N-ジエチルアミノエタノール、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N-メチルモルホリン、ピペリジン、ピリジン、 β -ピコリン、2-メチルイミダゾール、ジシアンジアミド、コハク酸ヒドラジン、ジアミノマレオニトリル、ジアリルメラニン、アニリン・フェニルホスホン酸塩、エチレンジアミン・フェニル燐酸塩、四フッ化ホウ素・モノエチルアミン塩、三フッ化ホウ素・モノエチルアミン錯体、五フッ化燐・イソプロピルアミン錯体、五フッ化砒素・ラウリルアミン錯体、五フッ化アンチモン・ベンジルアミン錯体等のアミン類；トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリプロピルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリベンジルホスフィン、トリフェニルホスフィン、1, 2-ビス（ジメチルホスフィノ）エタン、1, 2-ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン等のホスフィン類；ジメチル錫ジクロライド、ジブチル錫ジクロライド、テトラクロロ錫、ジブチル錫ジラウレート、ステアリン酸錫、ジブチル錫ジオキサイド、塩化亜鉛、アセチルアセトン亜鉛、フッ化アルミ、塩化アルミ、トリフェニルアルミ、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタン、テトラクロロチタン、酢酸カルシウム等のルイス酸；2, 2'-アゾビス（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2'-アゾビス（2-シクロプロピルプロピオニトリル）、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、 t -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、 n -ブチル-4, 4'-ビス（ t -ブチルパーオキシ）バレレート、 t -ブチルパーオキシベンゾエート等のラジカル重合触媒；ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロ燐酸、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロ砒酸、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモン、トリフェニルスルホニウムテトラフルオロホウ酸、トリフェニルスルホニウムテトラフルオロ燐酸、トリフェニルスルホニウムテトラフルオロ砒酸等のカチオン重合触媒等が挙げられるが、これら列記化合物のみに限定されるものではない。これらは、含硫エポキシ樹脂組成物の種類、成型物の形状によって適宜選択され使用される。また、これらは、単独でも、2種以上混合してもよい。

【0031】硬化触媒を加える場合の添加量は、エポキシ樹脂またはチオエポキシ樹脂組成物の種類、成型物の形状によっても異なるが、通常、本発明に係るエポキシ樹脂またはチオエポキシ樹脂組成物を含む重合性組成物の総重量に対して、0.001~10重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.01~5重量%の範囲で用いられる。0.001%未満では効果が小さく、10重量%を超えてもできるが、例えば、ポットライフが短くなったり、透明性、光学物性、又は耐候性等が低下してくると

いった不都合を生じてくる場合がある。硬化触媒の他に、目的に応じて問題のない範囲で、内部離型剤、光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、油溶染料、充填剤等の公知の各種添加剤等を加えてもよい。

【0032】成型モールドに注入された本発明に係る(チオ)エポキシ樹脂組成物を含む重合性組成物の加熱重合条件は、樹脂組成物、樹脂改質剤、及び硬化触媒の種類、成型物の形状等によって大きく条件が異なるため限定できないが、およそ、 $-50 \sim 200^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で、1~100時間かけて行われる。場合によっては、 $10 \sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で徐々に昇温し、4~8時間で重合させれば、好ましい結果を与える。また、光重合開始剤などを使用して光重合によって硬化させ、重合時間の短縮をはかることも可能である。

【0033】得られたプラスチックレンズは必要に応じてアニール処理を行ってもよい。同様に、必要に応じて反射防止、高硬度付与、耐薬品性向上、防曇性付与、あるいはファッション性付与を行うために表面研磨、帯電防止、ハードコート処理、無反射コート処理、染色処理、調光処理等の物理的あるいは化学的処理を施すことができる。

【0034】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例により具体的に説明する。

レンズ性能試験は以下の方法によって評価した。

・元素分析：

	C	H	S
実測値：	46.8%	6.6%	31.1%
計算値：	46.7%	6.5%	31.2%

・マスペクトル： $m/Z = 308 (M^+)$

また、得られたTTG-EPOの $^1\text{H-NMR}$ の結果を(図1)に示した。

【0036】実施例2：チオエポキシ化合物の合成
反応フラスコに、実施例1で得られた純度87重量%のエポキシ樹脂組成物302部、チオ尿素251部(3.3モル)、酢酸3部、トルエン500ml、メタノール500mlを仕込んで、 20°C で20時間反応させた。反応終了後、トルエン1000mlと食塩を加えて水洗し、次に1%硫酸水で洗浄後、さらに水洗を繰り返した。得られた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させた。

・元素分析：

	C	H	S
実測値：	40.5%	5.8%	53.5%
計算値：	40.4%	5.7%	53.9%

・マスペクトル： $m/Z = 356 (M^+)$

また、得られたTTG-EPSの $^1\text{H-NMR}$ の結果を(図2)に示した。

【0037】実施例3

実施例1で得られた純度87重量%のエポキシ樹脂組成物37部に、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸13部、

・屈折率、アッペ数；プルフリッヒ屈折計を用い、 20°C で測定した。

・比重；アルキメデス法により測定した。

・耐熱性；TMAによって測定した。

【0035】実施例1：エポキシ樹脂組成物の合成
反応フラスコに、純度99%の1, 2, 3-トリチオグリセリン140部、97重量%苛性ソーダ1部、メタノール300mlを仕込み、滴下ロートからエピクロヒドリン278部(3.0モル)を、内温を $5 \sim 10^{\circ}\text{C}$ に保ち、よく攪拌しながら、1時間で滴下し、 10°C で2時間熟成した。次いで、同様に、内温を $5 \sim 10^{\circ}\text{C}$ に保ちながら、49重量%苛性ソーダ水490部(6.0モル)を2時間で滴下し、 10°C で2時間熟成した。反応終了後、トルエンを1000ml加え、水洗を3回行い、得られた有機層を硫酸マグネシウムで脱水し、濾過して得られた濾液から溶媒を除去した。最後に濾過して、前記式(5)で表される1, 2, 3-トリス(β-エポキシプロピルチオ)プロパン〔以下、TTG-EPOと略す〕を87重量%含むエポキシ樹脂組成物を302部(粗収率=98%)得た。この組成物の元素分析の結果は、C=46.8%、H=6.7%、S=30.9%であった。得られた前記樹脂組成物を、カラムクロマトグラフィーにより、TTG-EPOの純度92重量%まで精製し、TTG-EPOの同定を行った。元素分析、マスペクトルの結果は次の通りであった。

最後に、有機層から溶媒を除去し、残った残液を濾過して、前記式(3)で表される1, 2, 3-トリス(β-エピチオプロピルチオ)プロパン〔以下、TTG-EPSと略す〕を72重量%含むチオエポキシ樹脂組成物を250部(粗収率=70%)得た。この組成物の元素分析の結果は、C=40.6%、H=5.8%、S=53.3%であった。得られた前記樹脂組成物を、カラムクロマトグラフィーにより、TTG-EPOの純度89重量%まで精製し、TTG-EPSの同定を行った。元素分析、マスペクトルの結果は次の通りであった。

ジブチル錫ジラウレート0.5部(1重量%)、トリエチレンジアミン0.5部(1重量%)、ジオクチルリン酸1部(2重量%)を加えて溶解し、減圧下で0.3時間混合脱泡した。この脱泡液を、ガラスモールドと成型モールドに注入し、室温から 120°C まで徐々に昇温し、48時間で重合を終了した。冷却後、離型して得ら

れたプラスチックレンズは無色透明であった。レンズについて物性を測定し、その結果を第1表(表1)に示した。

【0038】実施例4

実施例2で得られた純度72重量%のチオエポキシ組成物50部に、トリエチルアミン0.025部(500ppm)を加えて、減圧下で0.5時間混合脱泡した。この脱泡液を、ガラスモールドと成型モールドに注入し、室温から80℃まで徐々に昇温し72時間で重合を終了した。冷却後、離型して得られたプラスチックレンズは

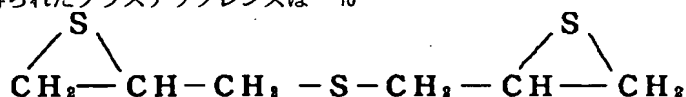
無色透明であった。レンズについて物性を測定し、その結果を第1表に示した。

【0039】比較例1

下記式(化11)で表されるビス(2,3-エピチオプロピル)スルフィド(BTPSと略す、純度91重量%)50部を用いて、実施例4と同様にしてレンズを製造し、その物性を測定した。結果を第1表に示した。

【0040】

【化11】



【0041】

【表1】

第1表

		Nd	nd	比重	Tg(°C)
実施例3	TTG-EPOを87%含有する エポキシ樹脂組成物 37部、 ヘキサヒドロ無水フタル酸 13部	1.60	46	1.30	125
実施例4	TTG-EPSを72%含有する チオエポキシ樹脂組成物 50部	1.72	38	1.42	117
比較例1	BTPSを91%含有する チオエポキシ樹脂組成物 50部	1.70	36	1.40	52

TTG-EPO: 1, 2, 3-トリス(β-エポキシプロピルチオ)プロパン

TTG-EPS: 1, 2, 3-トリス(β-エピチオプロピルチオ)プロパン

BTPS : ビス(2, 3-エピチオプロピル)スルフィド

30

【0042】

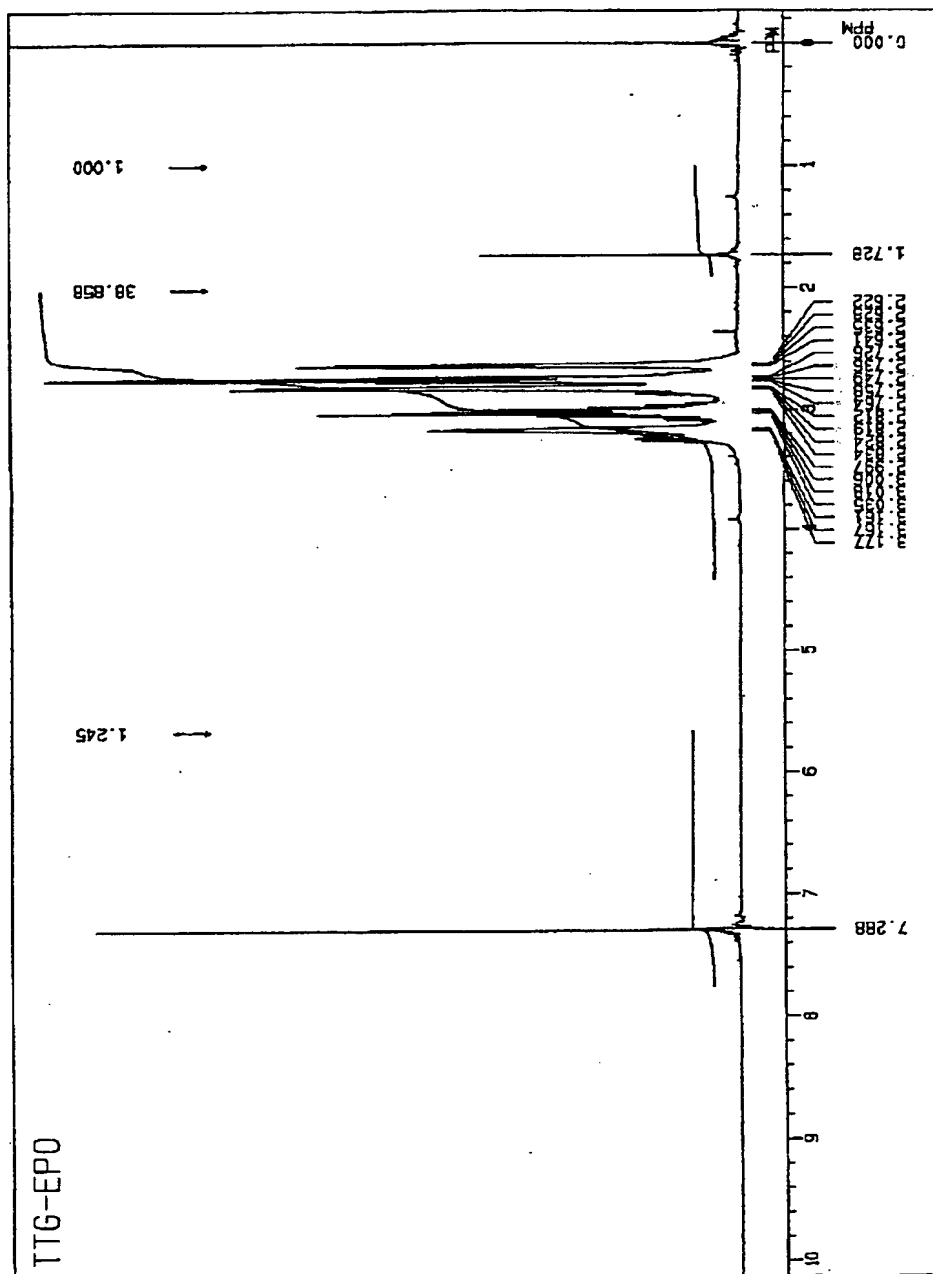
【発明の効果】本発明の新規な含硫エポキシ化合物を用いることにより、高屈折率、高アッベ数で、しかも、高耐熱性のプラスチックレンズを得ることが可能となった。

【図面の簡単な説明】

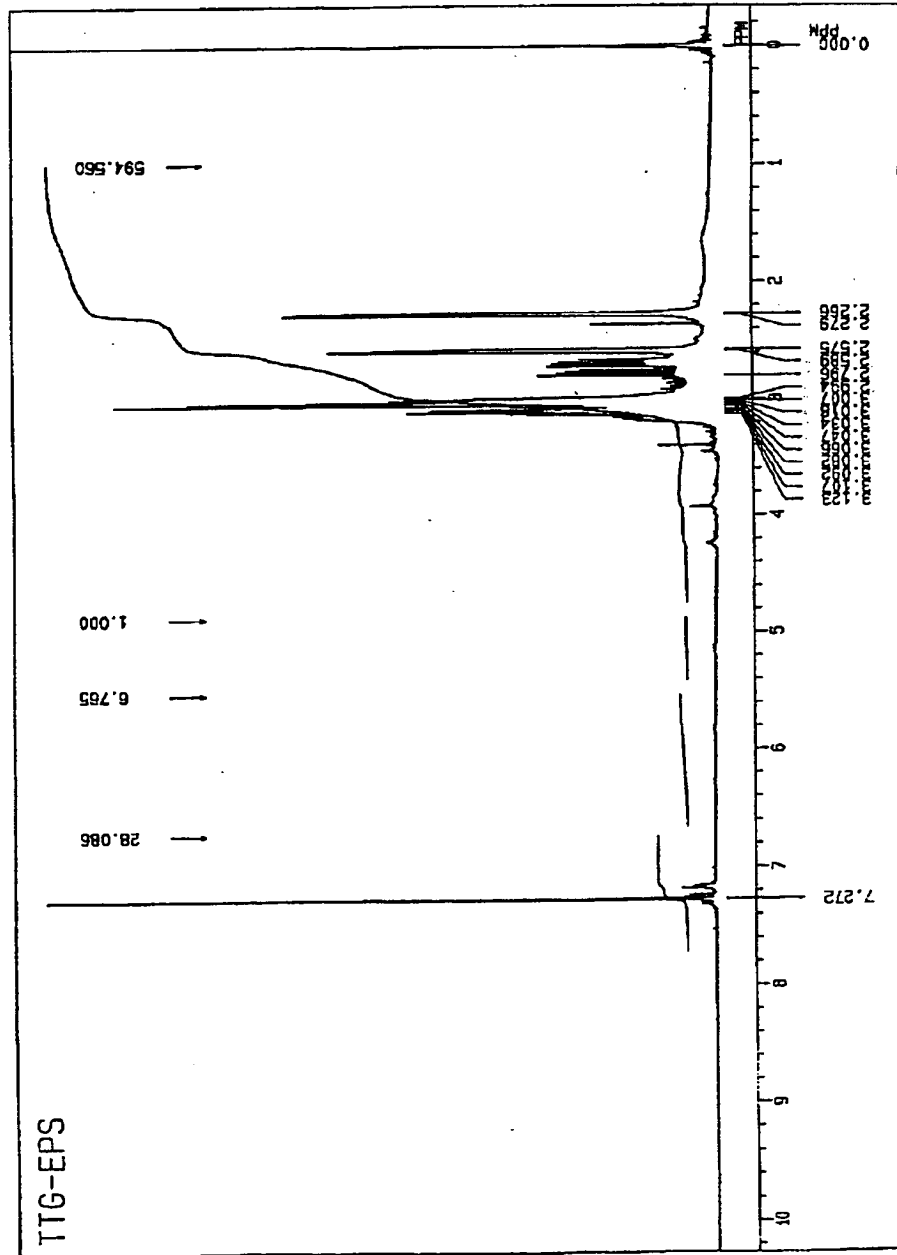
【図1】実施例1で得られた1, 2, 3-トリス(β-エポキシプロピルチオ)プロパンの¹H-NMRチャート

【図2】実施例2で得られた1, 2, 3-トリス(β-エピチオプロピルチオ)プロパンの¹H-NMRチャート

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

G 0 2 C 7/02

識別記号

F I

G 0 2 C 7/02

(72)発明者 今井 雅夫
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
化学株式会社内

(72)発明者 藤井 謙一
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
化学株式会社内